

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004225

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-100577
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

15. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 3 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 0 0 5 7 7
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

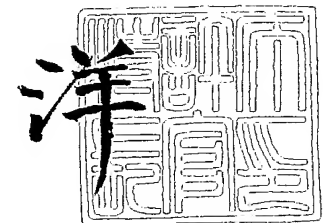
J P 2 0 0 4 - 1 0 0 5 7 7

出 願 人 出光興産株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 4 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 IDK1609A
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H05B 33/02
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 熊 均
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 渡辺 喜平
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 013619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200131

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

半導体ナノクリスタルからなり、可視光を吸収して異なる波長の蛍光を発する蛍光微粒子と、

前記蛍光微粒子を分散保持する透明媒体と、を含む蛍光変換媒体であって、

前記蛍光微粒子の平均粒径を r (単位: nm)、前記蛍光変換媒体の膜厚を d (単位: μm)、前記蛍光変換媒体中に蛍光微粒子が占める体積比率を C (単位: vol %) とするとき、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 5.0$ である蛍光変換媒体。

【請求項 2】

前記半導体ナノクリスタルに用いるバルク材料の、 20°C におけるバンドギャップが $1.0\text{ eV} \sim 3.0\text{ eV}$ である請求項 1 に記載の蛍光変換媒体

【請求項 3】

前記蛍光体微粒子が、半導体ナノクリスタルからなるコア粒子と、コア粒子に用いる半導体材料よりもバンドギャップの大きな第 2 の半導体材料からなるシェル層とからなる、コア/シェル型半導体ナノクリスタルである請求項 1 又は 2 に記載の蛍光変換媒体。

【請求項 4】

前記透明媒体が樹脂であり、

前記コア/シェル型半導体ナノクリスタルのシェル層表面に、樹脂との親和性を高めるための相溶化処理がしてある請求項 3 に記載の蛍光変換媒体。

【請求項 5】

可視光を発する光源部と、

前記光源部から発せられる光を受けて、より長波長の蛍光を発する蛍光変換部と、を有し、

前記蛍光変換部が請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の蛍光変換媒体を含むカラー発光装置。

【請求項 6】

前記蛍光変換部が、前記蛍光変換媒体と、

この蛍光変換媒体の発する蛍光成分の波長域の光を透過し、その他の波長域の光成分を遮断するカラーフィルタとの積層体である請求項 5 に記載のカラー発光装置。

【請求項 7】

少なくとも青色の光を発する光源部と、

赤 (R)、緑 (G) 及び青 (B) のサブピクセル (画素) を有し、前記光源部の発する光を受けて、赤色、緑色又は青色に発光する蛍光変換部と、を有し、

前記赤 (R) 及び緑 (G) の画素が、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の蛍光変換媒体を含み、

前記青 (B) の画素が、カラーフィルタからなるカラー発光装置。

【請求項 8】

前記光源部が、

光反射性を有する第 1 電極と、

光透過性を有する第 2 電極と、

前記第 1 電極と第 2 電極の間に形成される、有機発光層を含む有機発光媒体と、

を含む有機エレクトロルミネッセンス素子である請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載のカラー発光装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光変換媒体及びカラー発光装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、蛍光変換媒体、及び蛍光変換媒体を用いたカラー発光装置に関する。より詳しくは、半導体ナノクリスタルを分散した高効率蛍光変換媒体、及びその蛍光変換媒体と可視光を発する光源とを組み合わせたカラー発光装置に関する。

【背景技術】

【0002】

蛍光材料を用いて光源から発せられる光の波長を変換する蛍光変換媒体は、電子ディスプレイ分野をはじめとした様々な分野で応用されている。

例えば、青色発光又は青緑色発光を示す有機エレクトロルミネッセンス材料部（以下、エレクトロルミネッセンスをELと表すことがある）と、前記発光層の発光を吸収し青緑色から赤色までの少なくとも一色の可視光蛍光を発光する蛍光材料部を配設してなるエレクトロルミネッセンス素子が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

この方法によれば、青色光源を使用し、蛍光変換媒体で色変換を行って三原色を得ている。即ち、蛍光変換媒体においては、青色光を照射して蛍光色素を励起し、より長波長の緑色光及び赤色光を発生させている。

【0003】

蛍光変換媒体に用いる蛍光材料としては、従来は有機系蛍光色素、有機系蛍光顔料が一般的であった。例えば、ローダミン系蛍光顔料と、青色領域に吸収を有し、かつこのローダミン系蛍光顔料へのエネルギー移動又は再吸収を誘起する蛍光顔料とを、光透過性媒体に分散したものからなる赤色蛍光変換媒体が開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

【0004】

しかし、これらの技術では次のような問題点があった。

1. 蛍光変換媒体の変換効率を高め、変換された光の強度（蛍光強度）を大きくするためには、光源から発せられる光を蛍光変換媒体に十分吸収させる必要がある。そのために、蛍光変換媒体中の有機蛍光色素濃度を大きくしていくと、膜中で有機蛍光色素同士が会合するため、光源から吸収したエネルギーが会合した隣りの色素に逃げてしまう、いわゆる濃度消光という現象が避けられず、高い蛍光量子収率を得ることができなかった。

【0005】

2. 光透過性媒体として、光硬化性樹脂や熱硬化性樹脂等の反応性樹脂を用いると、樹脂中の反応成分と有機蛍光色素が反応し、色素が分解したり構造が変化する。そのため、蛍光変換媒体の形成工程で紫外光を照射する工程や、例えば200℃といった高温で焼成する工程で、蛍光変換媒体の蛍光強度が劣化するという問題があった。また、発光装置の連続駆動時には蛍光変換媒体に励起光が連続的に照射され、蛍光変換媒体の蛍光強度が経時劣化するという問題があった。

【0006】

このような、蛍光変換媒体の蛍光強度劣化を防止するための方法が、例えば特許文献3、特許文献4に開示されている。これら公報に開示の技術によれば、蛍光変換媒体用樹脂組成物に、酸化防止剤や光安定剤、エネルギー奪取用の添加剤を添加している。しかしながら、その効果は未だ不十分であった。

【0007】

以上で説明した問題、即ち、蛍光変換媒体に用いる蛍光材料として有機蛍光色素を用いた場合の問題を解決するため、特許文献5では、半導体ナノクリスタルを応用した有機EL素子のフルカラー化技術が提案されている。特許文献6では、半導体ナノクリスタルを分散した蛍光変換媒体と、LEDとを組み合わせ高効率白色LEDを実現する技術が開示されている。

【0008】

特に、特許文献5では、半導体ナノクリスタルとしてCdS、CdSe、CdTeを光透過性樹脂に分散した膜を蛍光変換媒体とし、ピーク波長450nmの青色単色光を発する有機EL素子と結合することで、赤色発光、緑色発光を得ている。赤色、緑色のような変換色の制御は、半導体ナノクリスタルの粒径を制御することによって行っている。

【0009】

本発明者は、特許文献5の技術に注目し、半導体ナノクリスタルを用いた蛍光変換媒体と有機EL素子との組み合わせについて検討を行った。

ところが、有機EL素子から発せられる光を十分吸収させるため、蛍光変換媒体中の半導体ナノクリスタル濃度を上げて、ナノクリスタル自体の蛍光量子収率から期待されるほどには蛍光変換効率が向上しないことがわかった。

【特許文献1】特開平3-152897号公報

【特許文献2】特開平8-286033号公報

【特許文献3】特開2000-256565号公報

【特許文献4】特開2003-231450号公報

【特許文献5】米国特許6,608,439号公報

【特許文献6】米国特許6,501,091号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上述の問題に鑑みなされたものであり、半導体ナノクリスタルの有する蛍光変換能力を効率よく発揮させることで、蛍光変換効率が高く、蛍光変換媒体の経時劣化が少ない蛍光変換媒体及びそれを用いたカラー発光装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、課題を解決するために上記現象の原因を追求した結果、根本的な原因は、(1)半導体ナノクリスタル自体の屈折率の大きさ、(2)吸収スペクトルと蛍光スペクトルのわずかな重なりによる自己吸収、の2点にあることが判明した。

CdSeに代表される半導体材料は、可視光領域において2.5~4程度という非常に大きな屈折率を示す。一方、この半導体ナノクリスタルの分散媒となる透明樹脂の屈折率は1.4~1.6の範囲にあるのが通常である。従って、有機EL素子から発せられる光を十分吸収させるため、蛍光変換媒体中の半導体ナノクリスタル濃度を上げていくと、蛍光変換媒体の屈折率が徐々に大きくなっていく。この屈折率の増大により、蛍光変換効率が低下する要因を調べたところ、蛍光変換媒体が発する蛍光自体が、蛍光変換媒体/空気界面で全反射し蛍光変換媒体内部に閉じ込められるためであることがわかった。

また、上記半導体ナノクリスタルの吸収スペクトルと蛍光スペクトルはわずかながら重なり部分を有する。すなわち、半導体ナノクリスタルは、自ら発する蛍光を自己吸収する。そのため、蛍光変換媒体中のナノクリスタル濃度が大きくなるにつれ、この自己吸収が無視できなくなり、蛍光変換効率が低下することになる。

【0012】

そこで、発明者は、半導体ナノクリスタルの種類、濃度などを変えながら検討を行った結果、光閉じ込め効果を抑制しつつ、かつ蛍光の自己吸収を抑制して蛍光変換効率を向上するための最適範囲があることを見いだした。

本発明によれば、以下の蛍光変換媒体及びカラー発光装置が提供される。

1. 半導体ナノクリスタルからなり、可視光を吸収して異なる波長の蛍光を発する蛍光微粒子と、前記蛍光微粒子を分散保持する透明媒体と、を含む蛍光変換媒体であって、前記蛍光微粒子の平均粒径を r (単位: nm)、前記蛍光変換媒体の膜厚を d (単位: μm)、前記蛍光変換媒体中に蛍光微粒子が占める体積比率を C (単位: vol%) とするとき、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 5.0$ である蛍光変換媒体。

【0013】

2. 前記半導体ナノクリスタルに用いるバルク材料の、20℃におけるバンドギャップが

1. 0 eV ~ 3. 0 eVである1に記載の蛍光変換媒体
3. 前記蛍光体微粒子が、半導体ナノクリスタルからなるコア粒子と、コア粒子に用いる半導体材料よりもバンドギャップの大きな第2の半導体材料からなるシェル層とからなる、コア/シェル型半導体ナノクリスタルである1又は2に記載の蛍光変換媒体。
4. 前記透明媒体が樹脂であり、前記コア/シェル型半導体ナノクリスタルのシェル層表面に、樹脂との親和性を高めるための相溶化処理がしてある3に記載の蛍光変換媒体。
5. 可視光を発する光源部と、前記光源部から発せられる光を受けて、より長波長の蛍光を発する蛍光変換部と、を有し、前記蛍光変換部が1~4のいずれかに記載の蛍光変換媒体を含むカラー発光装置。
6. 前記蛍光変換部が、前記蛍光変換媒体と、この蛍光変換媒体の発する蛍光成分の波長域の光を透過し、その他の波長域の光成分を遮断するカラーフィルタとの積層体である5に記載のカラー発光装置。

【0014】

7. 少なくとも青色の光を発する光源部と、赤(R)、緑(G)及び青(B)のサブピクセル(画素)を有し、前記光源部の発する光を受けて、赤色、緑色又は青色に発光する蛍光変換部と、を有し、前記赤(R)及び緑(G)の画素が、1~4のいずれかに記載の蛍光変換媒体を含み、前記青(B)の画素が、カラーフィルタからなるカラー発光装置。
8. 前記光源部が、光反射性を有する第1電極と、光透過性を有する第2電極と、前記第1電極と第2電極の間に形成される、有機発光層を含む有機発光媒体と、を含む有機エレクトロルミネッセンス素子である5~7のいずれかに記載のカラー発光装置。

【発明の効果】

【0015】

本発明の蛍光変換媒体は、半導体ナノクリスタルの有する蛍光変換能力を効率よく発揮させることができるため、変換膜の蛍光変換効率が高い。さらに、有機系蛍光色素、有機系蛍光顔料を使用していないため、蛍光変換媒体の経時劣化が少ない。従って、この蛍光変換媒体を用いたカラー発光装置は、発色の経時変化が小さく、長期間にわたり安定した色表示機能を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

[第一の実施形態]

本発明の第一の実施形態である蛍光変換媒体について、詳細に説明する。

図1は、蛍光変換媒体の断面を示す模式図である。

蛍光変換媒体1は、透明媒体11中に蛍光体微粒子12が分散されてなる膜であり、光源(図示せず)から発せられる励起光を吸収し、より長波長の光(蛍光)を等方的に発する。

図2は、蛍光体微粒子が等方的な蛍光を発する様子を示した模式図である。

図1において、斜線で示した蛍光体微粒子は、励起光を吸収することによって、等方的に蛍光を発する。

蛍光変換媒体1で変換された光(蛍光)と、励起光のうち変換されずに膜を透過した光が、変換膜1の外部に放出される。

以下、蛍光変換媒体の構成について説明する。

【0017】

1. 蛍光体微粒子

本発明で用いる蛍光体微粒子は、半導体材料の結晶をナノメートルオーダーまで超微粒子化したナノクリスタルから構成される。半導体材料のナノクリスタルとしては、可視光を吸収し、吸収した光よりも長い波長の蛍光を発する微粒子を用いることができる。

【0018】

ここで、このような半導体ナノクリスタルの機能について説明する。特表2002-510866号公報等の文献で知られているように、これらの半導体材料は、バルク(微粒子化していない材料を意味する)では室温で0.5~4.0 eV程度のバンドギャップを

有する。これらの材料で微粒子を形成し、その粒径をナノサイズ化することにより、半導体中の電子がナノクリスタル中に閉じ込められる。その結果、ナノクリスタルでのバンドギャップが大きくなる。

【0019】

半導体材料の粒径と発光波長の関係の一例を図3に示す。

図3は、セレン化カドミウム (CdSe) からなる微粒子の場合に、その粒径と発光波長の関係を示した図である。尚、この関係は理論計算により求めた結果である。

室温におけるCdSeバルク結晶のバンドギャップは1.74 eVであり、これは約750 nmの近赤外領域の蛍光波長に相当する。CdSe微粒子の粒径を20 nm以下にすると、その蛍光波長は徐々に750 nmより短波長にシフトする。特に10 nmを下回るとシフト量が顕著となり、例えば5 nmの粒径では、純赤色に相当する630 nmの蛍光、4 nmでは緑色に相当する530 nmの蛍光を発するようになる。このようにして、半導体微粒子の粒径を制御することによって、望みの波長に相当する可視光を吸収し、長波長の蛍光を発する蛍光変換媒体を実現することができる。

【0020】

バンドギャップの大きくなる幅は、理論的には、半導体微粒子の粒径の二乗に反比例することが知られている。そこで、半導体微粒子の粒径を制御することにより、バンドギャップを制御することができる。これらの半導体は、バンドギャップに相当する波長より小さな波長の光を吸収し、バンドギャップに相当する波長の蛍光を発する。

【0021】

可視光を散乱することなく効率よく吸収し、より長波長の蛍光を発するという点で、粒径としては20 nm以下、より好ましくは10 nm以下まで超微粒子化したものが好適に用いられる。

バルク半導体のバンドギャップとしては、1.0 eV～3.0 eVの範囲が好ましい。1.0 eVを下回ると、ナノクリスタル化したときに、粒径の変化に対して蛍光波長が敏感にシフトしすぎるため、製造管理が難しいという点で好ましくない。また、3.0 eVを上回ると、近紫外領域より短い波長の蛍光しか発せず、カラー発光装置として応用しにくいという点で好ましくない。

【0022】

尚、バルク半導体のバンドギャップは、20℃において、バルク半導体試料の光吸収測定を行い、吸光係数が大きく立ち上がる波長に相当する光子エネルギーにより求めた値である。

【0023】

半導体材料としては、長周期型周期表のIV族元素、IIa族元素～VIb族元素の化合物、IIb族元素～VIb族元素の化合物、IIIa族元素～Vb族元素の化合物、IIIb族元素～Vb族元素の化合物からなる結晶を挙げることができる。

具体的な材料としては、Si、Ge、MgS、ZnS、MgSe、ZnSe、AlP、GaP、AlAs、GaAs、CdS、CdSe、InP、InAs、GaSb、AlSb、ZnTe、CdTe、InSb等の結晶、及びこれらの元素又は化合物からなる混晶結晶を挙げることができる。

好ましくは、AlP、GaP、Si、ZnSe、AlAs、GaAs、CdS、InP、ZnTe、AlSb、CdTeを挙げることができ、なかでも、直接遷移型半導体である、ZnSe、GaAs、CdS、InP、ZnTe、CdTeが、発光効率が高いという点で特に好ましい。

【0024】

半導体材料のナノクリスタルは、公知の方法、例えば、米国特許6,501,091号公報記載の方法により製造できる。この公報に記載されている製造例として、トリオクチルフォスフィン (TOP) にセレン化トリオクチルフォスフィンとジメチルカドニウムを混合した前駆体溶液を350℃に加熱したトリオクチルフォスフィンオキサイド (TOP O) に投入する方法がある。

【0025】

本発明で用いる半導体ナノクリスタルの別の例として、コア／シェル型半導体ナノクリスタルを挙げることができる。これは、例えばCdSe（バンドギャップ：1.74 eV）からなるコア微粒子の表面を、ZnS（バンドギャップ：3.8 eV）のような、バンドギャップの大きな半導体材料のシェルで被覆した構造を有する。これにより、コア微粒子内に発生する電子の閉じ込め効果を発現しやすくなる。

【0026】

コア／シェル型半導体のナノクリスタルは、公知の方法、例えば、米国特許6,501,091号公報に記載の方法により製造できる。例えば、CdSeコア／ZnSシェル構造の場合、TOPにジエチル亜鉛とトリメチルシリルサルファイドを混合した前駆体溶液を、CdSeコア粒子を分散したTOPO液を140℃に加熱したものに投入することで製造できる。

【0027】

上記の半導体ナノクリスタルの具体例では、SやSe等が、後述する透明媒体中の活性成分（未反応のモノマーや水分等）により引き抜かれ、ナノクリスタルの結晶構造が壊れ、蛍光性が消滅するという現象がおきやすい。そこで、これを防止するため、シリカ等の金属酸化物や有機物等で表面修飾してもよい。

さらに、微粒子表面には、後述するマトリクス樹脂への分散性向上のため、例えば、長鎖アルキル基、燐酸、樹脂等で表面を修飾あるいはコーティングしてあってもよい。

【0028】

尚、上記の蛍光体微粒子は、一種単独で使用してもよく、また、二種以上を組み合わせで使用してもよい。

【0029】**2. 透明媒体**

透明媒体は、半導体ナノクリスタルを分散・保持する媒体であり、ガラスや透明樹脂等の透明材料を選ぶことができる。特に、蛍光変換媒体の加工性の観点から、非硬化型樹脂、熱硬化型樹脂又は光硬化型樹脂等の樹脂が好適に用いられる。

【0030】

具体的には、オリゴマー又はポリマー形態のメラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等及びこれらを形成するモノマーを構成成分とする共重合体が挙げられる。

【0031】

蛍光変換媒体をパターンニングする目的で、光硬化型樹脂を使用することができる。光硬化型樹脂としては、通常、感光剤を含む、反応性ビニル基を有するアクリル酸、メタクリル酸系の光重合型や、ポリケイ皮酸ビニル等の光架橋型等が用いられる。尚、感光剤を含まない場合は、熱硬化型のものを用いてもよい。

【0032】

尚、フルカラーディスプレイにおいては、互いに分離した蛍光体層をマトリクス状に配置した蛍光変換媒体を形成する。このため、マトリクス樹脂（透明媒体）としては、フォトリソグラフィ法を適用できる光硬化型樹脂を使用することが好ましい。

また、これらのマトリクス樹脂は、一種類の樹脂を単独で用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

【0033】**3. 蛍光変換媒体の作製**

蛍光変換媒体の作製は、蛍光体微粒子とマトリクス樹脂（透明媒体）を、ミル法や超音波分散法等の公知の方法を用いて、混合・分散した分散液を使用することによって行う。この際、マトリクス樹脂の良溶媒を用いることができる。この蛍光体微粒子分散液を、公知の成膜方法、例えば、スピンコート法、スクリーン印刷法等によって、支持基板上に成

膜し、蛍光変換媒体を作製する。

尚、本発明の目的を害さない範囲において、蛍光変換媒体には、蛍光体微粒子と透明媒体の他に、紫外線吸収剤、分散剤、レベリング剤等を添加してもよい。

【0034】

本発明では、蛍光変換媒体の膜厚、蛍光変換媒体中に占める蛍光体微粒子の割合は、蛍光微粒子の平均粒径を r (単位: nm)、前記蛍光変換媒体の膜厚を d (単位: μm)、前記蛍光変換媒体中に蛍光微粒子が占める体積比率を C (単位: vol%) とするとき、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 5.0$ となるように適宜選択される。その理由について、以下に詳細に説明する。

【0035】

CdSe に代表される半導体材料は、可視光領域において 2.5 ~ 4 程度という非常に大きな屈折率を示す。一方、この半導体ナノクリスタルの分散媒となる透明媒体の屈折率は 1.4 ~ 1.6 の範囲にあるのが通常である。従って、光源から発せられる光を十分吸収させるため、蛍光変換媒体中の半導体ナノクリスタル濃度を上げていくと、蛍光変換媒体の屈折率が徐々に大きくなり、蛍光変換媒体内部に閉じ込められる蛍光成分が多くなる。

【0036】

上記の現象を、図 4 を用いて説明する。

図 4 は、蛍光変換媒体内部に閉じ込められる蛍光成分を説明する図である。

図 4 に示すように、蛍光変換媒体 1 内部において、蛍光は蛍光微粒子 12 から等方的に発せられる。ここで、蛍光変換媒体 1 の屈折率を n とし、蛍光微粒子 12 から発せられた全蛍光成分のうち、蛍光変換媒体表面に対する法線方向から角度 θ だけ傾いた方向に発せられた蛍光成分に注目し、蛍光変換媒体 1 の外部である空気層から蛍光強度を観測する場合を考える。

【0037】

屈折率の異なる界面を光が通過する場合、界面で光は屈折する。光の角度 θ がある値よりも大きくなると、界面で光が全反射するため、光は界面の内側に閉じ込められ、膜の外側に放出されなくなる。界面で光が全反射ようになる臨界角を θ_c とすると、臨界角 θ_c は、下記式 (1) で定義できる。尚、空気層の屈折率は約 1.0 である。

$$\sin \theta_c = 1 / n \quad \dots (1)$$

【0038】

式 (1) に示すように、臨界角 θ_c は、蛍光変換媒体 1 の屈折率 n によって変化する。即ち、屈折率が大きくなると、臨界角 θ_c は小さくなる。

この臨界角 θ_c より、蛍光成分の θ が小さい場合 (図 4 中、蛍光成分 A と示す)、蛍光成分は蛍光変換媒体界面において、ある量は反射されながらも、残りの蛍光は、界面を通過し膜外部に放射される。

一方、臨界角 θ_c より、蛍光成分の θ が大きい場合 (図 4 中、蛍光成分 B と示す)、蛍光成分は、蛍光変換媒体界面で全反射し、膜内部に閉じ込められることになる。

【0039】

即ち、蛍光変換媒体 1 の外部に取り出される蛍光成分は、全立体角 4π のうち、臨界角 θ_c で決まる立体角の範囲内に放射される蛍光成分のみとなり、その割合 η は、

$$\eta = 1 - (1 - n^{-2})^{1/2} \quad \dots (2)$$

なる式に従う。

【0040】

図 5 は、蛍光変換媒体の屈折率と、蛍光変換媒体から外部に取り出される蛍光成分の量の関係を示す図である。図 5 では、透明媒体の屈折率を 1.6 とし、蛍光変換媒体の屈折率が 1.6 のとき、膜外部に取り出される蛍光成分の量 $[\eta$ (蛍光変換媒体) / η (透明媒体)] を 1 として計算している。

図 5 から分かるように、蛍光変換媒体の屈折率が大きくなるに従い、膜外部に取り出される蛍光成分が大きく失われる。

屈折率の大きな材料からなるナノサイズ微粒子を屈折率の小さな透明媒体中に分散したときの、膜の屈折率の増加分は、膜中に占める微粒子の体積比率 C (単位: %) に依存することが知られている。

一方、蛍光変換媒体内部での蛍光強度については、膜中の蛍光体微粒子の濃度増大に伴い増加するが、ある濃度以上では、励起光が充分吸収されるために、蛍光強度は増加せず飽和する。

【0041】

半導体ナノクリスタルの吸収スペクトルと蛍光スペクトルの代表例として、図6に、CdSeナノクリスタル微粒子をトルエン中に希薄分散した溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを測定した結果を示す。図6の斜線部分に示すとおり、両スペクトルは重なり部分を有する。すなわち、半導体ナノクリスタルは、自ら発する蛍光を自己吸収する。そのため、蛍光変換媒体中のナノクリスタル濃度が大きくなるにつれ、この自己吸収が無視できなくなり、蛍光変換効率が低下することになる。

【0042】

以上説明した、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響、自己吸収の影響の両方に影響するパラメータを、粒径や光吸収係数の異なる複数種類の半導体ナノクリスタルで検討した結果、蛍光体微粒子の体積比率 C (%) と蛍光変換媒体の膜厚 d (μm) の積を蛍光体微粒子の粒径 r (nm) の三乗で除した値、すなわち、蛍光変換媒体の膜厚方向に存在する蛍光体微粒子の個数に比例する $C \cdot d / r^3$ なる量が重要であることを見出した。

【0043】

図7(a)～(d)は、粒径や光吸収係数の異なる3種類の半導体ナノクリスタル材料を用いた蛍光変換媒体を、波長470nmの単色光で蛍光変換媒体を励起したときの、 $C \cdot d / r^3$ と蛍光強度との関係を示した図である。

図7(a)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響、自己吸収の影響のいずれも考慮しない場合、図7(b)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響のみ考慮し、自己吸収の影響を考慮しない場合、図7(c)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響を考慮せず、自己吸収の影響のみ考慮した場合、図7(d)は、双方の影響を考慮した場合の関係を示す図である。尚、これらの関係は理論計算により求めた結果である。また、図7中に示したA, B, Cは、計算に用いた半導体ナノクリスタルの略号であり、具体的な材料、粒径、吸収係数の値を表1に示す。

【0044】

【表1】

	材料	粒径 (nm)	励起光波長 (470 nm) での吸収係数 ($\times 10^5 \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
A	CdSe	5.2	11.3
B	CdSe	4.0	5.0
C	InP	4.9	4.3

【0045】

図7(a)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響、自己吸収の影響のいずれも考慮しない場合である。 $C \cdot d / r^3$ が、ある値を超えると、蛍光強度は一定値に飽和する。これは、微粒子がある量以上になると、励起光が充分吸収されるためである。半導体ナノクリスタルの種類、粒径によって異なるが、概して $C \cdot d / r^3$ が、5を超えると、蛍光強度が飽和することがわかる。すなわち、 $C \cdot d / r^3$ が5を超える量を蛍光変換媒体中に充填しても意味がない。

【0046】

図7(b)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響のみ考慮し、自己吸収の影響を考

慮しない場合である。既に記載したように、半導体ナノクリスタルの体積比率が増えると、蛍光変換媒体の屈折率が徐々に大きくなり、媒体中で発生した蛍光が媒体内部に閉じ込められる。半導体ナノクリスタルの種類、粒径によって異なるが、 $C \cdot d / r^3$ が5を超えると著しく蛍光強度を損なうことがわかる。

【0047】

図7(c)は、半導体ナノクリスタルの屈折率の影響を考慮せず、自己吸収の影響のみ考慮した場合である。半導体ナノクリスタルの種類、粒径、そしてここでは特に光吸収係数によって異なるが、 $C \cdot d / r^3$ が5を超えると著しく蛍光強度を損なうことがわかる。

【0048】

図7(d)は、双方の影響を考慮した場合、の関係を示す図である。屈折率、自己吸収の二つの影響の影響を受け、 $C \cdot d / r^3$ が5を超えると著しく蛍光強度を損なうことがわかる。

【0049】

$C \cdot d / r^3$ の下限については、 $C \cdot d / r^3$ が0.4を下回ると、蛍光微粒子の量が少なすぎて、実用的な蛍光強度を得ることができず、また光源の光を充分吸収せず、そのまま透過する成分が多いため、色純度が悪くなるという点で好ましくない。

【0050】

$C \cdot d / r^3$ の好ましい範囲は、半導体ナノクリスタルの材料によって異なる。CdSeの場合には、光吸収係数が比較的大きいので、 $C \cdot d / r^3$ の上限は小さくなり、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 3.0$ であることが好ましい。

また、InPの場合には、光吸収係数が比較的小さいので、 $C \cdot d / r^3$ の上限はCdSeに比べて大きくすることができ、 $0.5 < C \cdot d / r^3 < 5.0$ であることが好ましい。

さらに、ZnTeの場合には、光吸収係数はそれほど小さくないものの、バンドギャップがCdSe、InPに比べ、2.25eVと大きいので、可視光吸収-可視光蛍光を得るには、大きな粒径が必要である。そのため、 $C \cdot d / r^3$ の上限は小さくなり、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 2.0$ であることが好ましい。

【0051】

蛍光変換媒体の膜厚dは、蛍光体微粒子の体積比率C、粒径rに合わせて適宜調整できるが、好ましくは、 $1 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である。

【0052】

尚、蛍光変換媒体中に含まれる蛍光体微粒子の粒径は、例えば、蛍光変換媒体断面の透過型電子顕微鏡観察を複数箇所行い、得られた画像から粒径分布曲線を得、統計的な処理によって算出することができる。

体積比率Cについても、同様な透過型電子顕微鏡像の統計的な処理によって算出することができる。

【0053】

[第2の実施形態]

本発明の第2の実施形態であるカラー発光装置について説明する。

図8は、本発明の第2の実施形態のカラー発光装置の模式図である。

カラー発光装置100は、可視光を発する光源部2と、光源部2から発せられる光(励起光)を受けて、より長波長の蛍光を発する蛍光変換部10とを備えている。尚、本実施形態では、蛍光変換部10は、上述した第1の実施形態の蛍光変換媒体と同じである。

【0054】

光源部2としては、可視光を発するものが使用でき、例えば、有機EL素子、無機EL素子、半導体発光ダイオード、蛍光表示管等が使用できる。この中で、光取出し側に透明電極を用いたEL素子、具体的には、光反射性電極と、発光層と、この発光層を挟むように光反射性電極と対向する透明電極とを含む有機EL素子及び無機EL素子が好ましい。

以下、光源として光取出し側に透明電極を用いた有機EL素子について説明する。

【0055】

図9は、有機EL素子の構成を示す模式図である。

有機EL素子20は、基板（図示せず）上に、光反射性電極21、有機発光媒体22、及び透明電極23をこの順に積層した形態を有する。

有機EL素子20は、光反射性電極21及び透明電極23間に電圧を印加することにより、電子及び正孔を有機発光媒体22に供給し、電子と正孔とを再結合させることで発光する。有機発光媒体22で発生した光は、透明電極23から取り出されるが、光反射性電極21を形成することにより、EL素子20内部の光を効率よく外部に取り出すことができる。

【0056】

(1) 有機EL素子の構成

(a) 有機発光媒体

有機発光媒体は、電子と正孔とが再結合して、EL発光が可能な有機発光層を含む媒体と定義することができる。かかる有機発光媒体は、例えば、陽極上に、以下の各層を積層して構成することができる。

- (i) 有機発光層
- (ii) 正孔注入層／有機発光層
- (iii) 有機発光層／電子注入層
- (iv) 正孔注入層／有機発光層／電子注入層
- (v) 有機半導体層／有機発光層
- (vi) 有機半導体層／電子障壁層／有機発光層
- (vii) 正孔注入層／有機発光層／付着改善層

これらの中で、(iv)の構成が、より高い発光輝度が得られ、耐久性にも優れていることから通常好ましく用いられる。

【0057】

有機発光媒体における有機発光層の発光材料としては、例えば、p-クオターフェニル誘導体、p-クインクフェニル誘導体、ベンゾチアゾール系化合物、ベンゾイミダゾール系化合物、ベンゾオキサゾール系化合物、金属キレート化オキシノイド化合物、オキサジアゾール系化合物、スチリルベンゼン系化合物、ジスチリルピラジン誘導体、プタジエン系化合物、ナフタルイミド化合物、ペリレン誘導体、アルダジン誘導体、ピラジリン誘導体、シクロペンタジエン誘導体、ピロロピロール誘導体、スチリルアミン誘導体、クマリン系化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、8-キノリノール誘導体を配位子とする金属錯体、ポリフェニル系化合物等の1種単独又は2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0058】

また、これらの有機発光材料のうち、芳香族ジメチリデン系化合物としての、4, 4'-ビス(2, 2-ジ-tert-ブチルフェニルビニル)ビフェニル(DTBPBiと略記する。)や、4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBiと略記する。)及びこれらの誘導体がより好ましい。

さらに、ジスチリルアリーレン骨格等を有する有機発光材料をホスト材料とし、当該ホスト材料に、ドーパントとしての青色から赤色までの強い蛍光色素、例えばクマリン系材料、あるいはホストと同様の蛍光色素をドーパした材料を併用することも好適である。より具体的には、ホスト材料として、上述したDPVBi等を用い、ドーパントとして、N, N-ジフェニルアミノベンゼン(DPAVBと略記する。)等を用いることが好ましい。

【0059】

有機発光媒体における正孔注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ V/cmの範囲の電圧を印加した場合に測定される正孔移動度が、 1×10^{-6} cm²/V・秒以上であって、イオン化エネルギーが5.5 eV以下である化合物を使用することが好ましい。このような正孔注入層を設けることにより、有機発光層への正孔注入が良好となり、高い発光輝度が得られたり、あるいは、低電圧駆動が可能となる。

【0060】

このような正孔注入層の構成材料としては、具体的に、ポルフィリン化合物、芳香族第三級アミン化合物、スチリルアミン化合物、芳香族ジメチリデン系化合物、縮合芳香族環化合物、例えば、4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル(NPDと略記する。)や、4, 4', 4'-トリス[N-(3-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン(MTDATAと略記する。)等の有機化合物が挙げられる。

【0061】

また、正孔注入層の構成材料として、p型-Siやp型-SiC等の無機化合物を使用することも好ましい。尚、上述した正孔注入層と、陽極層との間、あるいは、上述した正孔注入層と、有機発光層との間に、導電率が $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上の有機半導体層を設けることも好ましい。このような有機半導体層を設けることにより、さらに有機発光層への正孔注入がより良好となる。

【0062】

有機発光媒体における電子注入層には、 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6 \text{ V/cm}$ の範囲の電圧を印加した場合に測定される電子移動度が、 $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ 以上であって、イオン化エネルギーが5.5 eVを超える化合物を使用することが好ましい。このような電子注入層を設けることにより、有機発光層への電子注入が良好となり、高い発光輝度が得られたり、あるいは、低電圧駆動が可能となる。このような電子注入層の構成材料としては、具体的に、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体(Alキレート: Alq)、又はその誘導体、あるいは、オキサジアゾール誘導体等が挙げられる。

【0063】

また、有機発光媒体における付着改善層は、かかる電子注入層の一形態とみなすことができ、即ち、電子注入層のうち、特に陰極との接着性が良好な材料からなる層であり、8-ヒドロキシキノリンの金属錯体又はその誘導体等から構成することが好ましい。尚、上述した電子注入層に接して、導電率が $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以上の有機半導体層を設けることも好ましい。このような有機半導体層を設けることにより、さらに有機発光層への電子注入性が良好となる。

【0064】

有機発光媒体の厚さについては、好ましくは5 nm~5 μm の範囲内で設定することができる。この理由は、有機発光媒体の厚さが5 nm未満となると、発光輝度や耐久性が低下する場合があります、一方、有機発光媒体の厚さが5 μm を超えると、印加電圧の値が高くなる場合があるためである。従って、有機発光層の厚さを10 nm~3 μm の範囲内の値とすることがより好ましく、20 nm~1 μm の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

。

【0065】

(b) 光反射性電極(第一の電極)

第一の電極は、光反射性を有する光反射性電極であり、透明性は要求されない。本発明においては、光反射性電極が陽極で後述する透明電極が陰極の場合、及び光反射性電極が陰極で透明電極が陽極の場合の、どちらの素子構成もとることができる。

第一の電極を陽極として用いる場合には、正孔注入に必要なとされる仕事関数を満たす金属が用いられる。仕事関数の値としては4.6 eV以上が望ましく、具体的には、金、銀、銅、イリジウム、モリブデン、ニオブ、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、ルテニウム、タンタル、タングステン又はアルミニウム等の金属やそれらの合金、インジウム及び/又はスズの酸化物(ITOと以下略す)等の金属酸化物、ヨウ化銅、ポリピロール、ポリアニリン、ポリ(3-メチルチオフェン)等の導電性高分子、及びこれらの積層体が挙げられる。

【0066】

また、陰極として用いる場合には、仕事関数の小さい(4 eV以下)金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物

質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム/銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、アルミニウム/リチウム合金、インジウム、希土類金属等の1種又は2種以上が挙げられる。

【0067】

(c) 透明電極 (第二の電極)

第二の電極は、透明導電材料からなる透明電極材料が用いられる。透明電極は、有機発光層の発する光を効率よく取出すため、透過率が10%以上の材料、好ましくは透過率が60%以上の材料から構成される。具体的には、インジウムスズ酸化物 (ITO), インジウム亜鉛酸化物 (IZO), インジウム銅 (CuIn), 酸化スズ (SnO_2), 酸化亜鉛 (ZnO), 酸化アンチモン (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) 又は酸化アルミニウム (Al_2O_3) 等の一種単独、あるいは2種以上組み合わせが挙げられる。尚、透明電極の透明性を損なわない範囲で低抵抗化を図るために、Pt, Au, Ni, Mo, W, Cr, Ta 又は Al 等の金属を一種単独、又は2種以上組み合わせて添加することも好ましい。

【0068】

第二の電極を陰極として使用する場合には、有機発光層に電子を注入するための低仕事関数材料からなる低仕事関数層を併用してもよい。低仕事関数層としては、電子の注入が容易なために仕事関数の小さい構成材料、例えば、4.0 eV 未満の構成材料を使用する。十分な透過率を有する程度に薄膜化して有機発光媒体の上に形成し、その上に透明電極を積層することが好ましい。ITO や ZnO のような透明酸化物導電体の仕事関数は4.6 eV 以上であり、陰極として用いることは困難だからである。

【0069】

低仕事関数材料としては、アルミニウム、バリウム、カルシウム、セリウム、エルビウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ハフニウム、インジウム、ランタン、マグネシウム、銀、マンガン、ネオジウム、スカンジウム、サマリウム、イットリウム、亜鉛、ジルコニウム等の金属や、これらの金属と他の金属との合金組成物も使用される。特に好ましくは、マグネシウム、銀及びマグネシウムと銀の合金である。

【0070】

透明電極の膜厚は、5~1000 nm、好ましくは10~500 nmの範囲とする。また、低仕事関数層については、1~100 nm、好ましくは5~50 nmの範囲、より好ましくは5~30 nmの範囲で設定される。それぞれについて、上限の膜厚を越えると、有機発光層からの発光を効率よく取出すという観点で好ましくない。また、下限の膜厚未満では、透明電極層を形成する際の有機発光層へのダメージを抑制するという観点で好ましくない。

【0071】

有機EL素子の各層の形成方法は、従来公知の方法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング、スピンコーティング法等による形成方法を用いることができる。

【0072】

上記の有機EL素子は、必要に応じて、透明電極と蛍光変換媒体を接続する透明媒質を形成してもよい。透明媒質は、蛍光変換媒体表面の平滑性を上げる目的で使用される。

透明媒質としては、可視光に対する透過率が50%以上の透明な材料であれば、無機材料、有機材料、及びこれらの積層体等を適宜使用することができる。

無機材料では、無機酸化物層や無機窒化物層、無機酸窒化物層であることが好ましい。例えば、シリカ、アルミナ、 AlON , SiAlON , SiN_x ($1 \leq x \leq 2$), SiO_xN_y (好ましくは、 $0.1 \leq x \leq 1$, $0.1 \leq y \leq 1$) 等が挙げられる。

有機材料では、シリコーンゲル、フッ化炭化水素液体、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂等を用いることができる。

【0073】

透明媒質の形成は、無機材料の場合には、スパッタ法、CVD法、ゾルゲル法等により行うことができる。また有機材料の場合には、スピンコート法、印刷法、滴下注入法等

によりすることができる。

透明媒質の層厚は、 $0.01\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 、好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ とする。

【0074】

[第3の実施形態]

図10は、本発明の第3の実施形態であるカラー発光装置の模式図である。

カラー発光装置101は、可視光を発する光源部2と、光源部2から発せられる光を受けて、より長波長の蛍光を発する蛍光変換部10とを備えている。

蛍光変換部10は、第1の実施形態からなる蛍光変換媒体1と、蛍光変換媒体1の発する蛍光成分を透過し、それ以外の光成分を遮断するためのカラーフィルタ3との積層体からなっている。

【0075】

カラーフィルタ3を設けることにより、太陽光や室内照明光等、発光装置101の外部から入射する光によって蛍光変換媒体1が蛍光を発し、発光装置が発光状態にあるときと非発光状態にあるときの明るさの比、即ち、コントラスト比が低下することを防止することができる。

【0076】

本発明に用いられるカラーフィルタとしては、例えば、下記の色素のみまたは、色素をバインダー樹脂中に溶解または分散させた固体状態のものを挙げることができる。

赤色(R)色素：ペリレン系顔料、レーキ顔料、アゾ系顔料等

緑色(G)色素：ハロゲン多置換フタロシアニン系顔料、ハロゲン多置換銅フタロシアニン系顔料、トリフェルメタン系塩基性染料等

青色(B)色素：銅フタロシアニン系顔料、インダンスロン系顔料、インドフェノール系顔料、シアニン系顔料等

【0077】

一方、バインダー樹脂は、透明な(可視光透過率50%以上)材料が好ましい。例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等の透明樹脂(高分子)や、フォトリソグラフィ法が適用できる感光性樹脂として、アクリル酸系、メタクリル酸系等の反応性ビニル基を有する光硬化型レジスト材料が挙げられる。また、印刷法を用いる場合には、ポリ塩化ビニル樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂などの透明な樹脂を用いた印刷インキ(メジウム)が選ばれる。

【0078】

カラーフィルタが主に色素からなる場合は、所望のカラーフィルタパターンのマスクを介して真空蒸着またはスパッタリング法で成膜され、一方、色素とバインダー樹脂からなる場合は、蛍光色素と上記樹脂およびレジストを混合、分散または可溶化させ、スピンコート、ロールコート、キャスト法等の方法で製膜し、フォトリソグラフィ法で所望のカラーフィルタパターンでパターンニングしたり、印刷等の方法で所望のカラーフィルタのパターンでパターンニングするのが一般的である。それぞれのカラーフィルタの膜厚と透過率は、下記とすることが好ましい。

R：膜厚 $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ (透過率50%以上/ 610nm)、

G：膜厚 $0.5\sim 5.0\mu\text{m}$ (透過率50%以上/ 545nm)、

B：膜厚 $0.2\sim 5.0\mu\text{m}$ (透過率50%以上/ 460nm)。

【0079】

また、本発明において、赤、緑、青の3原色発光を呈するフルカラー発光装置を提供する場合には、コントラスト比向上のためブラックマトリックスを用いることができる。

【0080】

[第4の実施形態]

図11は、本発明の第4の実施形態であるカラー発光装置の模式図である。

カラー発光装置102は、少なくとも青色成分(波長 $430\text{nm}\sim 490\text{nm}$)の光を発する光源部2と、光源部2から発せられる光を受けて、赤(R)、緑(G)及び青(B)

）の各色を発光・透過する蛍光変換部 10 とを備えている。

蛍光変換部 10 は、赤 (R)、緑 (G) 及び青 (B) のサブピクセル (画素) を有する。赤 (R) の画素は、上述した構成を有する赤色蛍光変換媒体 43 及び赤色カラーフィルタ 33 を含み、光源部 2 から発せられる光を受けて、赤色に発光する。同様に、緑 (G) の画素は、緑色蛍光変換媒体 42 及び緑色カラーフィルタ 32 を含み、光源部 2 から発せられる光を受けて、緑色に発光する。

一方、青 (B) の画素は、カラーフィルタ 31 のみからなり、光源部 2 から発せられる光のうち、青色成分のみを透過させることで青色に発光する。

【0081】

このカラー発光装置 102 において、青色は、光源の発する光を色変換せずにカラーフィルタのみを透過させている。これにより、フルカラー表示に必要な三原色発光を得るために、青色の蛍光変換媒体を形成する必要がなく、発光装置の製造工程を簡略化できる。

本実施形態の構成要素としては、上述した第 1～3 の実施形態で記載したものを使用できる。また、各画素の形成も公知の方法によって形成できる。

【0082】

尚、本実施形態では、赤 (R) 及び緑 (G) の画素を、蛍光変換媒体とカラーフィルタの積層体としているが、これに限定されず、両画素又はいずれか一方の画素を蛍光変換媒体の単層体としてもよい。

【実施例】

【0083】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

実施例 1

1. 光源の作製

25mm×75mm×1.1mm のガラス基板上に、ITO をスパッタ法にて 130nm の厚さで製膜したものを透明支持基板とした。その後、この基板を、イソプロピルアルコール中で 5 分間超音波洗浄後、窒素を吹きつけて乾燥し、UV オゾン洗浄 (UV300, サムコインターナショナル社製) を 10 分間行った。

この透明支持基板上に市販の蒸着装置 (日本真空技術 (株) 製) の基板ホルダーに固定し、モリブデン製抵抗加熱ボートに N, N' - ビス (3-メチルフェニル) - N, N' - ジフェニル (1, 1' - ビフェニル) - 4, 4' - ジアミン (TPD) を 200mg 入れ、他のモリブデン製抵抗加熱ボートに 4, 4' - ビス (2, 2' - ジフェニルビニル) ビフェニル (DPVBi) を 200mg 入れ、さらに他のモリブデン製抵抗加熱ボートに 4, 4' - ビス (2, 4-N, N-ジフェニルアミノフェニルビニル) ビフェニル (DPAVBi) を 200mg 入れ、真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

【0084】

その後 TPD の入った前記ボートを 215～220℃ まで加熱し、蒸着速度 0.1～0.3nm/秒で透明支持基板上に蒸着して、膜厚 60nm の正孔注入層を製膜させた。このとき、基板の温度は室温であった。これを真空槽より取り出すことなく、正孔注入層に DPVBi をホスト材料として 40nm 積層した。このとき同時に DPAVB i のボートを加熱し、発光層に DPAVB i を発光ドーパントして混合した。このときの蒸着速度はホスト材料 DPVBi の蒸着速度 2.8～3.0nm/秒に対して、ドーパント材料 DPAVB i の蒸着速度を 0.1～0.13/秒とした。その後、真空槽を大気圧に戻し、新たにモリブデン製抵抗加熱ボートに接着層の材料である 8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を入れ、さらに陰極材料としてアルミニウムをタングステン製フィラメントに装着し、真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した。

【0085】

次いで、蒸着速度 0.01～0.03nm/秒で 8-ヒドロキシキノリン・アルミニウム錯体を蒸着し接着層を 20nm 形成した。さらに、銀を 150nm の厚みで蒸着し陰極とした。

こうして、有機 EL 光源を得た。得られた光源に電圧 7V を印加し、透明支持基板側か

ら分光放射輝度計で測定したところ、輝度 230 nit、色度 (0.16, 0.30) の青緑色発光を示した。発光のピーク波長は 470 nm であった。

【0086】

2. 蛍光変換媒体の作製

(1) 蛍光体微粒子

蛍光体微粒子としては、表 2 に示す 4 種類の半導体ナノクリスタルを用意した。

【0087】

【表 2】

材料	粒径 (nm)	蛍光波長 (nm)
CdSe	5.2	615
InP	4.9	616
CdSe	4.0	531
ZnTe	6.8	529

【0088】

(2) 蛍光体微粒子を分散保持するための透明媒体溶液

透明媒体としては、メタクリル酸-メタクリル酸メチル共重合体 (メタクリル酸共重合比 = 15 ~ 20%, Mw = 20,000 ~ 25,000、屈折率 1.60) を用い、これを 1-メトキシ-2-アセトキシプロパンに溶解した。

(3) カラーフィルタの作製

厚さ 0.7 mm のガラス板上に顔料系赤色カラーフィルタ材料 (CRY-S840B, 富士フィルムアーチ製) をスピンコートし、紫外線露光後、200℃でベークして、赤色カラーフィルタ (膜厚 1.2 μm) 基板を得た。

また、同じく厚さ 0.7 mm のガラス板上に顔料系緑色カラーフィルタ材料 (CG-8510L, 富士フィルムアーチ製) をスピンコートし、紫外線露光後、200℃でベークして、緑色カラーフィルタ (膜厚 1.0 μm) 基板を得た。

【0089】

(4) 蛍光変換媒体の作製と評価

蛍光波長 615 nm の赤色蛍光を発する粒径 5.2 nm の CdSe 微粒子を、全固形分に対する重量比率が 36.7 wt% になるように透明媒体溶液に投入し分散処理を行った。これを、先に作製した赤色カラーフィルタ基板のカラーフィルタ膜上にスピンコート法により成膜し、200℃30分の乾燥処理を行い、赤色カラーフィルタと蛍光変換媒体を積層した蛍光変換基板を得た。蛍光変換媒体の膜厚は 10 μm であった。

この蛍光変換媒体の断面を、透過型電子顕微鏡にて観察し、媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率を算出したところ、10 vol% であった。このときの、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.71 であった。

【0090】

この基板を、蛍光変換媒体と先に作製した有機 EL 光源の透明支持基板が対向するように、屈折率 1.53 のシリコンオイルを介して貼り合せた。有機 EL 光源部に電圧 7 V を印加し、分光放射輝度計で測定したところ、輝度 118 nit、色度 (0.653, 0.345) の良好な赤色発光を示した。光源の輝度に対する蛍光変換後の輝度の比で定義する変換効率は、51.5% という良好な値であった。

【0091】

実施例 2

実施例 1 において、全固形分に対する CdSe の重量比率を 28.2 wt% とし、蛍光変換媒体の膜厚を 20 μm としたこと以外は、実施例 1 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は、7 vol%、 $C \cdot d / r^3$ の値は、1.

00であった。

実施例1と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度122nit、色度(0.655, 0.344)の良好な赤色発光を示した。変換効率は、52.9%という良好な値であった。

【0092】

実施例3

実施例1において、全固形分に対するCdSeの重量比率を31.2wt%とし、蛍光変換媒体の膜厚を50 μ mとしたこと以外は、実施例1と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は8vol%、 $C \cdot d / r^3$ の値は、2.84であった。

実施例1と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度74nit、色度(0.659, 0.341)の良好な赤色発光を示した。変換効率は、32.1%という良好な値であった。

【0093】

比較例1

実施例1において、全固形分に対するCdSeの重量比率を34.0wt%とし、蛍光変換媒体の膜厚を5 μ mとしたこと以外は、実施例1と同様に蛍光変換基板を得た。

媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は9vol%、 $C \cdot d / r^3$ の値は0.32であった。

実施例1と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度97nit、色度(0.643, 0.352)の赤色発光を示した。変換効率は、42.3%という良好な値であったものの、色度のy座標値が0.35を下回ることができず、十分な赤色とは言えなかった。

【0094】

比較例2

実施例1において、全固形分に対するCdSeの重量比率を47.9wt%とし、蛍光変換媒体の膜厚を50 μ mとしたこと以外は、実施例1と同様に蛍光変換基板を得た。

媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は15vol%、 $C \cdot d / r^3$ の値は、5.33であった。

実施例1と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度31nit、色度(0.660, 0.340)の赤色発光を示した。変換効率は、13.7%という低い値を示した。

【0095】

実施例4

蛍光波長531nmの緑色蛍光を発する粒径4.0nmのCdSe微粒子を、全固形分に対する重量比率が21.5wt%になるように透明媒体溶液に投入し分散処理を行った。これを、先に作製した緑色カラーフィルタ基板のカラーフィルタ膜上にスピンコート法により成膜し、200℃30分の乾燥処理を行い、緑色カラーフィルタと蛍光変換媒体を積層した蛍光変換基板を得た。蛍光変換媒体の膜厚は10 μ mであった。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は5vol%、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.78であった。

この基板を、蛍光変換媒体と先に作製した有機EL光源の透明支持基板が対向するように、屈折率1.53のシリコンオイルを介して貼り合せた。有機EL光源部に電圧7Vを印加し、分光放射輝度計で測定したところ、輝度248nit、色度(0.219, 0.667)の良好な緑色発光を示した。光源の輝度に対する蛍光変換後の輝度の比で定義する変換効率は、108%という良好な値であった。

【0096】

実施例5

実施例4において、全固形分に対するCdSeの重量比率を17.9wt%とし、蛍光変換媒体の膜厚を50 μ mとしたこと以外は、実施例1と同様に蛍光変換基板を得た。

媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 4 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、3.13 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 152 nit、色度 (0.266, 0.691) の良好な緑色発光を示した。変換効率は、65.9% という良好な値であった。

【0097】

比較例 3

実施例 4 において、全固形分に対する CdSe の重量比率を 21.5 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 5 μ m としたこと以外は、実施例 4 と同様に蛍光変換基板を得た。

媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 5 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.39 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 229 nit、色度 (0.203, 0.626) であった。変換効率は、99.6% という良好な値であったが、色度の y 座標値が 0.626 と低く、十分な緑色とは言えなかった。

【0098】

比較例 4

実施例 4 において、全固形分に対する CdSe の重量比率を 28.2 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 50 μ m としたこと以外は、実施例 1 と同様に蛍光変換基板を得た。

媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 7 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、5.47 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 80 nit、色度 (0.317, 0.656) であった。変換効率が、34.8% と低く、また色度の x 座標値が 0.317 と大きな値となり、十分な緑色とは言えなかった。

【0099】

実施例 6

蛍光波長 616 nm の赤色蛍光を発する粒径 4.9 nm の InP 微粒子を、全固形分に対する重量比率が 32.6 wt % になるように透明媒体溶液に投入し分散処理を行った。これを、先に作製した赤色カラーフィルタ基板のカラーフィルタ膜上にスピンコート法により成膜し、200℃ 30 分の乾燥処理を行い、赤色カラーフィルタと蛍光変換媒体を積層した蛍光変換基板を得た。蛍光変換膜の媒体の膜厚は 20 μ m であった。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 10 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、1.70 であった。

この基板を、蛍光変換媒体と先に作製した有機 EL 光源の透明支持基板が対向するように、屈折率 1.53 のシリコンオイルを介して貼り合せた。有機 EL 光源部に電圧 7 V を印加し、分光放射輝度計で測定したところ、輝度 112 nit、色度 (0.654, 0.344) の良好な赤色発光を示した。変換効率は、48.9% という良好な値であった。

【0100】

実施例 7

実施例 6 において、蛍光変換媒体の膜厚を 50 μ m としたこと以外は、実施例 6 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 10 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、4.25 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 98 nit、色度 (0.660, 0.340) の良好な赤色発光を示した。変換効率は、42.7% という良好な値であった。

【0101】

比較例 5

実施例 6 において、全固形分に対する InP の重量比率を 15.4 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 10 μ m としたこと以外は、実施例 6 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 4 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.34 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 65 nit、色度 (0.622, 0.362) であった。変換効率は、28.4 % と低く、また、色度の x 座標が 0.622 と小さく、y 座標が 0.362 と大きな値を示し、充分な赤色とは言えなかった。

【0102】

比較例 6

実施例 6 において、全固形分に対する InP の重量比率を 39.4 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 50 μ m としたこと以外は、実施例 6 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 13 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、5.52 であった。

実施例 4 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 82 nit、色度 (0.661, 0.339) であった。変換効率は、35.7 % と低い値を示した。

【0103】

実施例 8

蛍光波長 529 nm の緑色蛍光を発する粒径 6.8 nm の ZnTe 微粒子を、全固形分に対する重量比率が 39.9 wt % になるように透明媒体溶液に投入し分散処理を行った。これを、先に作製した緑色カラーフィルタ基板のカラーフィルタ膜上にスピンコート法により成膜し、200℃30分の乾燥処理を行い、緑色カラーフィルタと蛍光変換媒体を積層した蛍光変換基板を得た。蛍光変換媒体の膜厚は 20 μ m であった。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 11 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.70 であった。

この基板を、蛍光変換媒体と先に作製した有機 EL 光源の透明支持基板が対向するように、屈折率 1.53 のシリコンオイルを介して貼り合せた。有機 EL 光源部に電圧 7 V を印加し、分光放射輝度計で測定したところ、輝度 222 nit、色度 (0.211, 0.658) の良好な緑色発光を示した。光源の輝度に対する蛍光変換後の輝度の比で定義する変換効率は、96.7 % という良好な値であった。

【0104】

実施例 9

実施例 8 において、蛍光変換媒体の膜厚を 50 μ m としたこと以外は、実施例 8 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 11 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、1.75 であった。

実施例 8 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 187 nit、色度 (0.237, 0.692) の良好な緑色発光を示した。変換効率は、81.4 % という良好な値であった。

【0105】

比較例 7

実施例 8 において、全固形分に対する ZnTe の重量比率を 25.5 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 20 μ m としたこと以外は、実施例 8 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 6 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、0.38 であった。

実施例 8 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 220 nit、色度 (0.198, 0.622) であった。変換効率は、95.6 % という良好な値であったが、色度の x 座標、y 座標ともに小さく、充分な緑色とは言えなかった。

【0106】

比較例 8

実施例 8 において、全固形分に対する ZnTe の重量比率を 72.6 wt % とし、蛍光変換媒体の膜厚を 50 μ m としたこと以外は、実施例 8 と同様に蛍光変換基板を得た。

この媒体に占める蛍光体微粒子の体積比率は 33 vol %、 $C \cdot d / r^3$ の値は、5.25 であった。

実施例 8 と同様な方法で蛍光変換性能を評価したところ、輝度 54 nit、色度 (0.327, 0.647) であった。変換効率は、23.4 % という低い値であり、色度の x 座標が大きく十分な緑色とは言えなかった。

以上の実施例及び比較例で作製した蛍光変換媒体の各パラメータ、変換効率及び色度を表 3 に示す。

【0107】

【表3】

	材料	粒径r (nm)	蛍光波長 (nm)	重量比率 (wt%)	膜厚d (μ m)	体積比率C (vol%)	$C \times d / r^3$	変換効率 (%)	色度 CIEx	色度 CIey
実施例1	CdSe	5.2	615	36.7	10	10	0.71	51.5	0.653	0.345
実施例2	CdSe	5.2	615	28.2	20	7	1.00	52.9	0.655	0.344
実施例3	CdSe	5.2	615	31.2	50	8	2.84	32.1	0.659	0.341
比較例1	CdSe	5.2	615	34.0	5	9	0.32	42.3	0.643	0.352
比較例2	CdSe	5.2	615	47.9	50	15	5.33	13.7	0.660	0.340
実施例4	CdSe	4	531	21.5	10	5	0.78	108.0	0.219	0.667
実施例5	CdSe	4	531	17.9	50	4	3.13	65.9	0.266	0.691
比較例3	CdSe	4	531	21.5	5	5	0.39	99.6	0.203	0.626
比較例4	CdSe	4	531	28.2	50	7	5.47	34.8	0.317	0.656
実施例6	InP	4.9	616	32.6	20	10	1.70	48.9	0.654	0.344
実施例7	InP	4.9	616	32.6	50	10	4.25	42.7	0.660	0.340
比較例5	InP	4.9	616	15.4	10	4	0.34	28.4	0.622	0.362
比較例6	InP	4.9	616	39.4	50	13	5.52	35.7	0.661	0.339
実施例8	ZnTe	6.8	529	39.9	20	11	0.70	96.7	0.211	0.658
実施例9	ZnTe	6.8	529	39.9	50	11	1.75	81.4	0.237	0.692
比較例7	ZnTe	6.8	529	25.5	20	6	0.38	95.6	0.198	0.622
比較例8	ZnTe	6.8	529	72.6	50	33	5.25	23.4	0.327	0.647

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の蛍光変換媒体及びこれを用いたカラー発光装置は、民生用TV、大型表示ディスプレイ、携帯電話用表示画面等の各種表示装置の表示画面に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【0109】

【図1】本発明の蛍光変換媒体の断面を示す模式図である。

【図2】半導体ナノクリスタルの蛍光を発する様子を示す模式図である。

【図3】半導体材料の粒径と蛍光波長のシフトの関係を示す図である。

【図4】蛍光変換媒体内部に閉じ込められる蛍光成分を説明する図である。

【図5】蛍光変換媒体の屈折率の変化による、蛍光変換媒体から外部に取り出される蛍光成分の相対的な減少度合いを示す図である。

【図6】CdSeナノクリスタル微粒子をトルエン中に希薄分散した溶液の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す図である。

【図7(a)】半導体ナノクリスタルの屈折率の影響、自己吸収の影響のいずれも考慮しない場合における、波長470nmの単色光で蛍光変換媒体を励起したときの、 $C \cdot d / r^3$ と蛍光強度との関係を示す図である。

【図7(b)】半導体ナノクリスタルの屈折率の影響のみ考慮し、自己吸収の影響を考慮しない場合における、波長470nmの単色光で蛍光変換媒体を励起したときの、 $C \cdot d / r^3$ と蛍光強度との関係を示す図である。

【図7(c)】半導体ナノクリスタルの屈折率の影響を考慮せず、自己吸収の影響のみ考慮した場合における、波長470nmの単色光で蛍光変換媒体を励起したときの、 $C \cdot d / r^3$ と蛍光強度との関係を示す図である。

【図7(d)】半導体ナノクリスタルの屈折率の影響及び自己吸収の影響を考慮した場合における、波長470nmの単色光で蛍光変換媒体を励起したときの、 $C \cdot d / r^3$ と蛍光強度との関係を示す図である。

【図8】本発明の第2の実施形態のカラー発光装置の模式図である。

【図9】有機EL素子の模式図である。

【図10】本発明の第3の実施形態のカラー発光装置の模式図である。

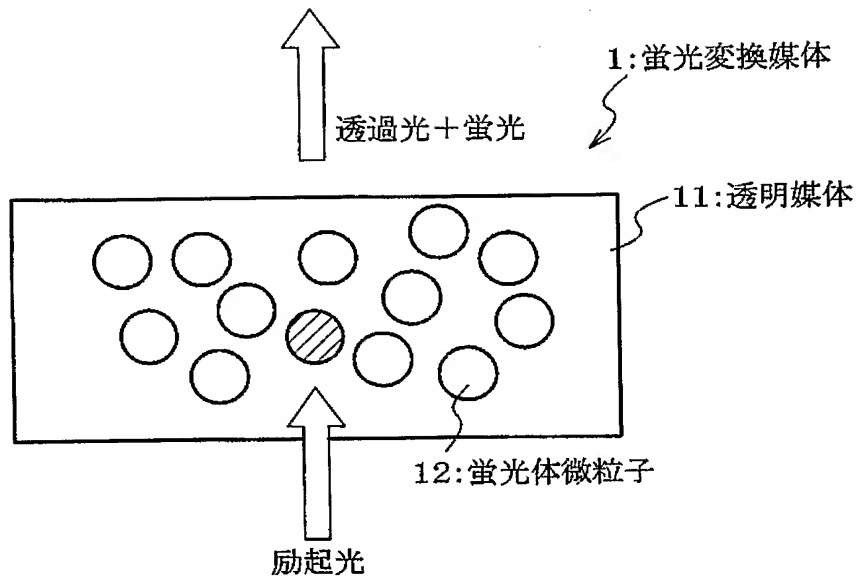
【図11】本発明の第4の実施形態のカラー発光装置の模式図である。

【符号の説明】

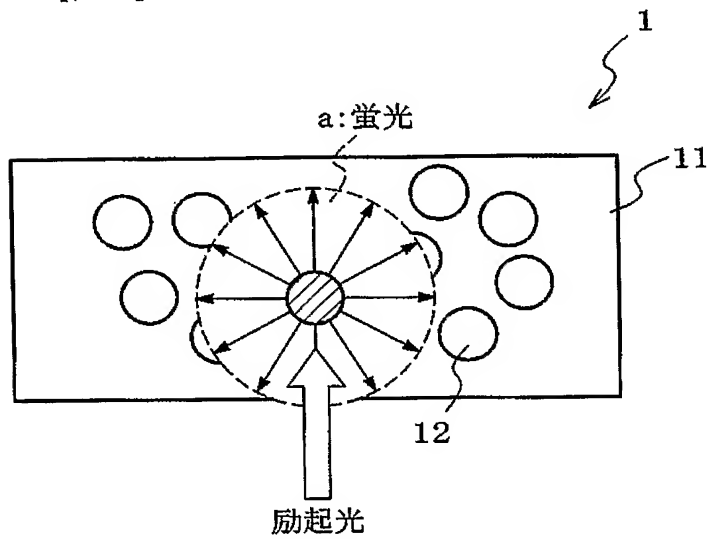
【0110】

- 1 蛍光変換媒体
- 10 蛍光変換部
- 11 透明媒体
- 12 蛍光体微粒子
- 2 光源
- 20 有機EL素子
- 21 光反射性電極（第1電極）
- 22 有機発光媒体
- 23 透明電極（第2電極）
- 3 カラーフィルタ
- 31 青色カラーフィルタ
- 32 緑色カラーフィルタ
- 33 赤色カラーフィルタ
- 42 緑色蛍光変換媒体
- 43 赤色蛍光変換媒体
- R, G, B 画素
- 100, 101, 102 カラー発光装置

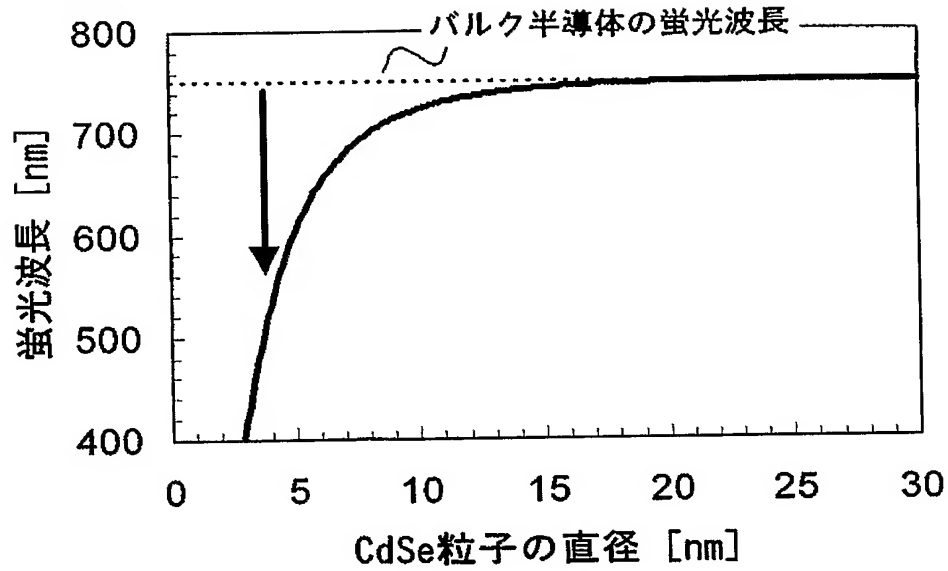
【書類名】 図面
【図 1】



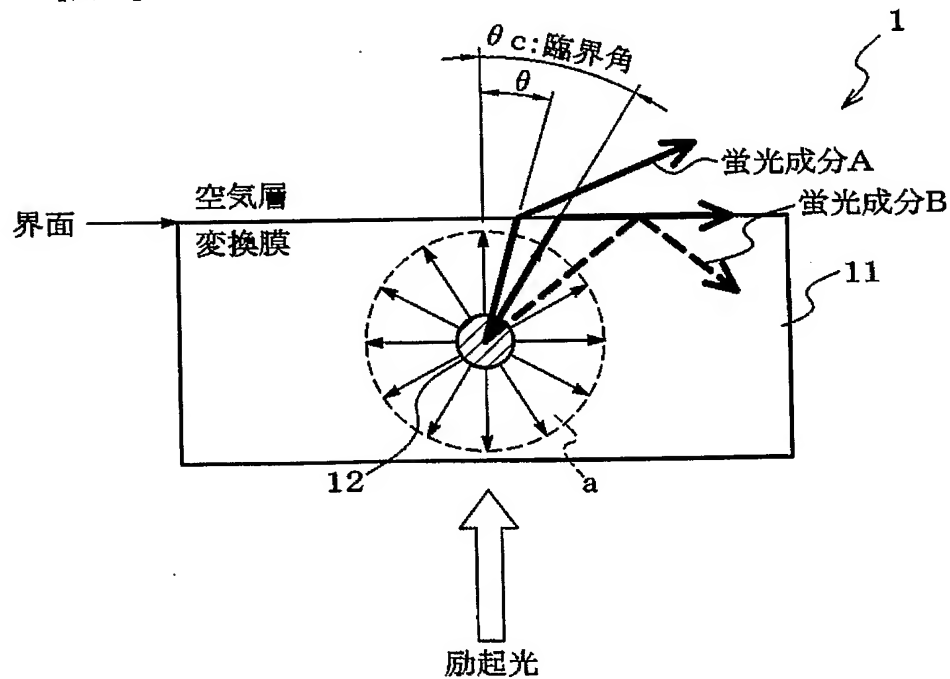
【図 2】



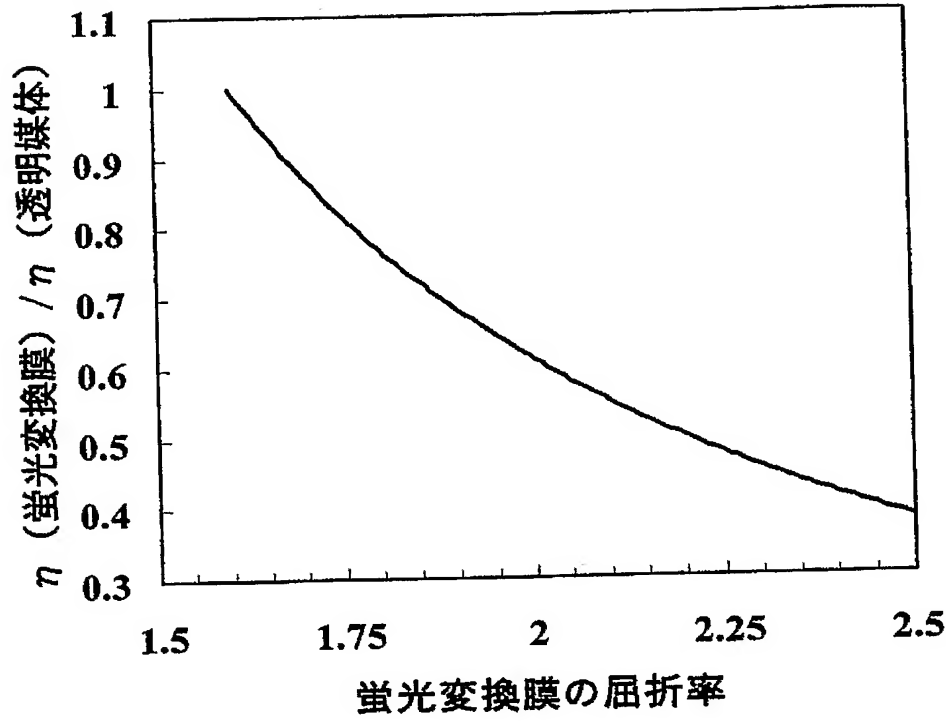
【図 3】



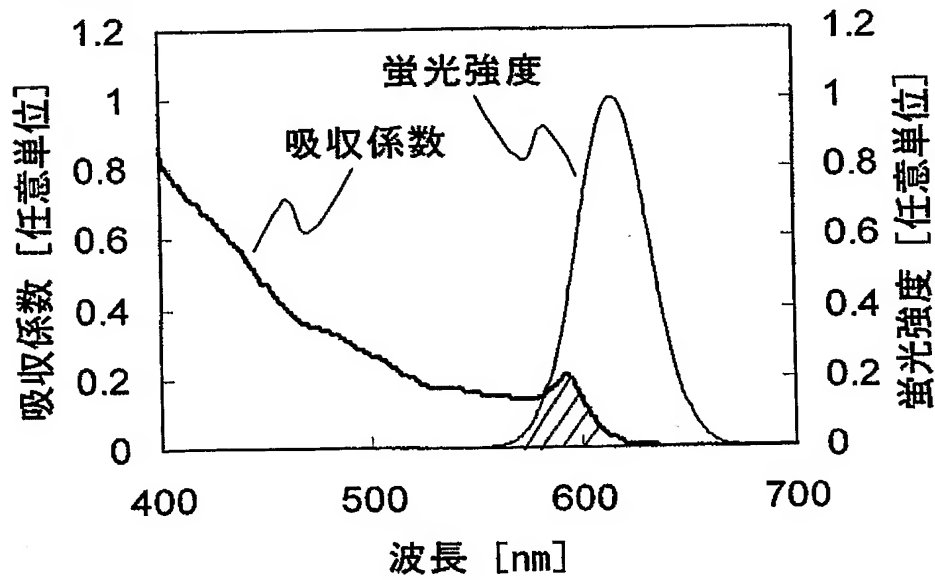
【図 4】



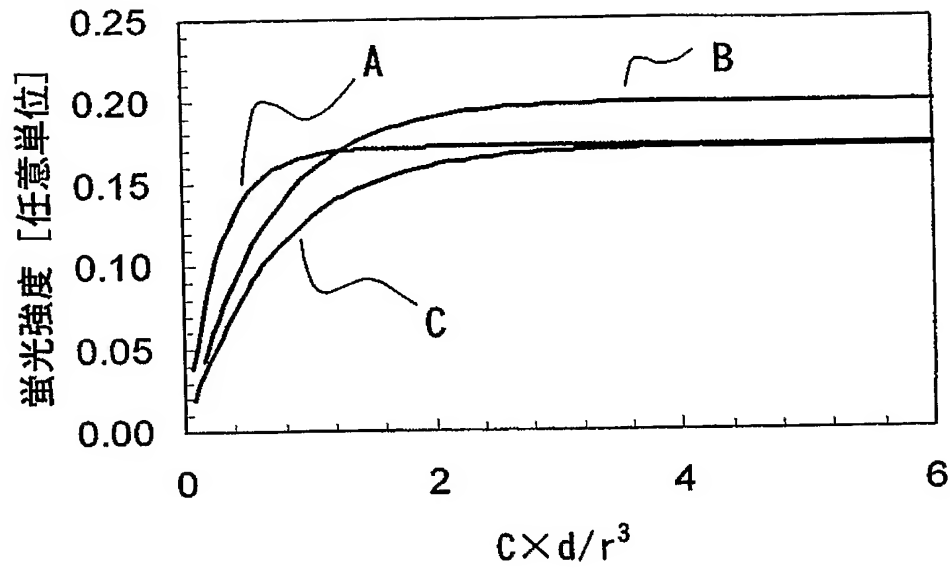
【図5】



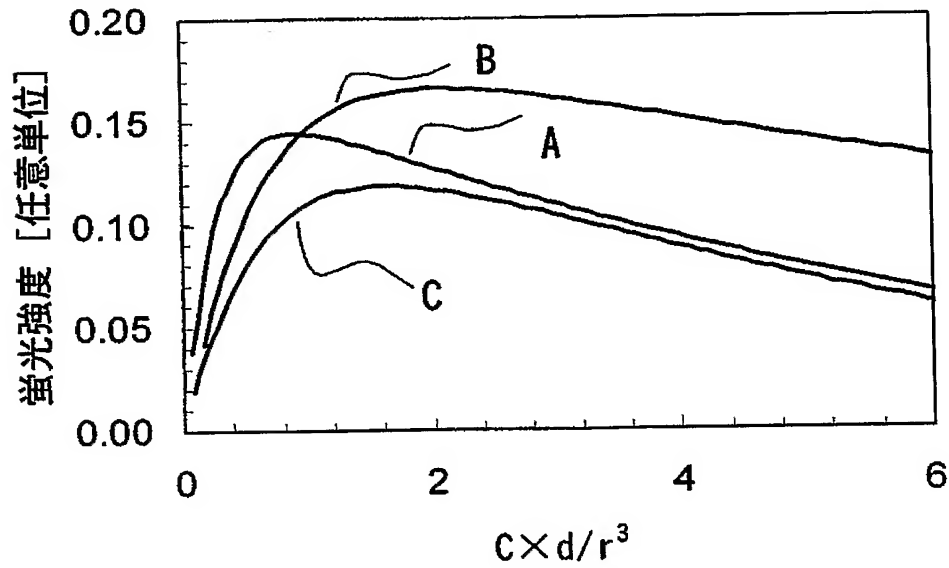
【図6】



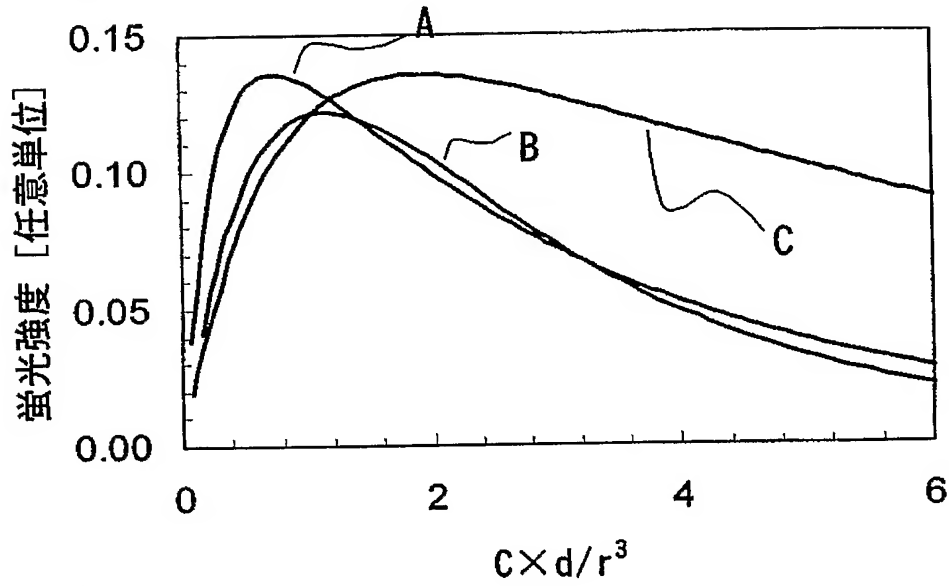
【図 7 (a)】



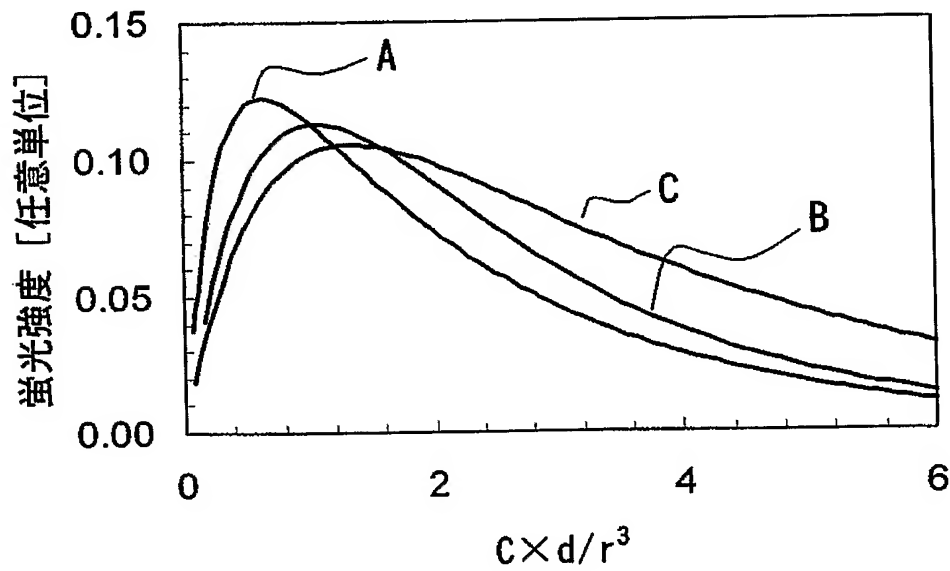
【図 7 (b)】



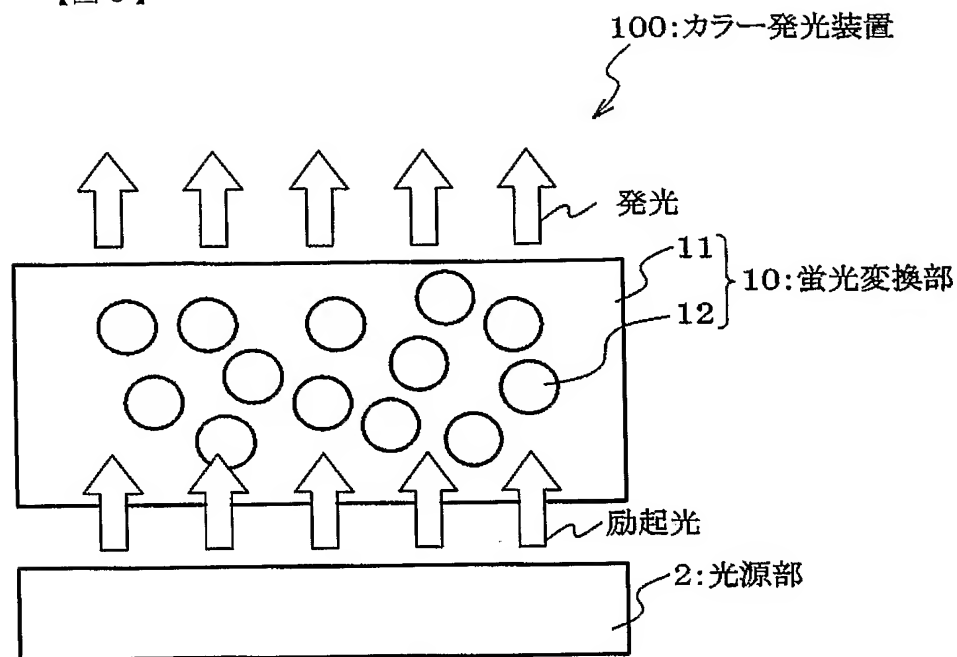
【図 7 (c)】



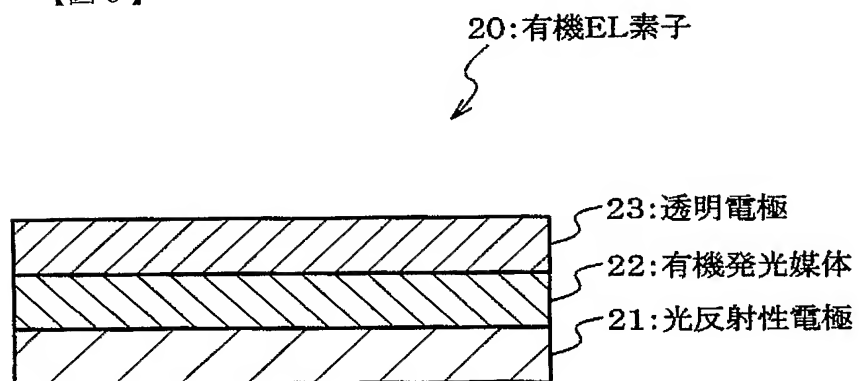
【図 7 (d)】



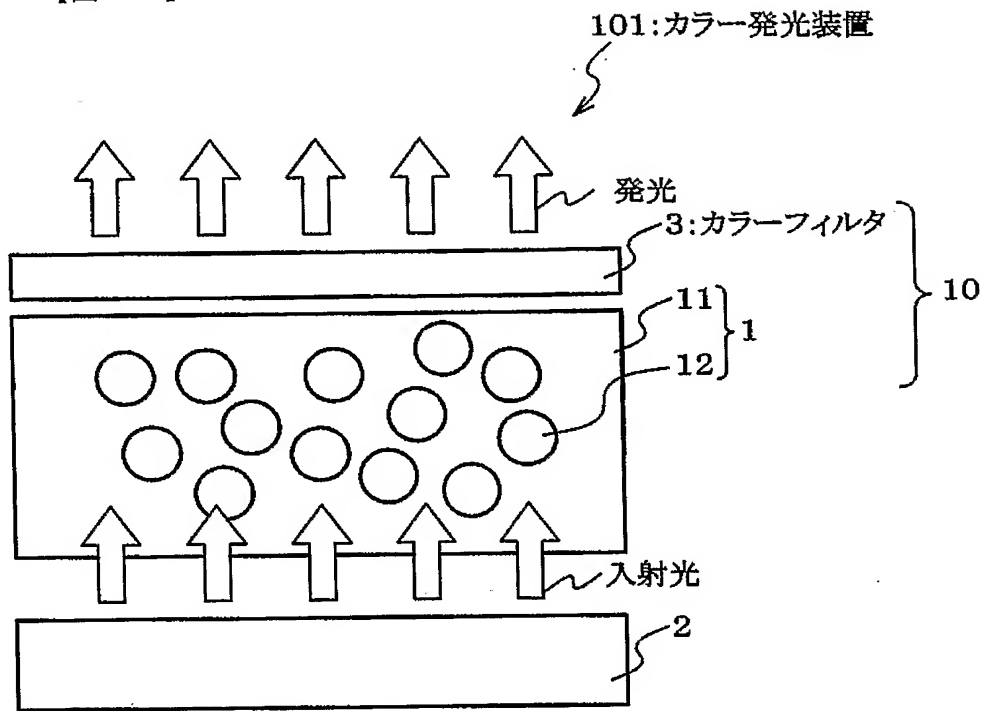
【図 8】



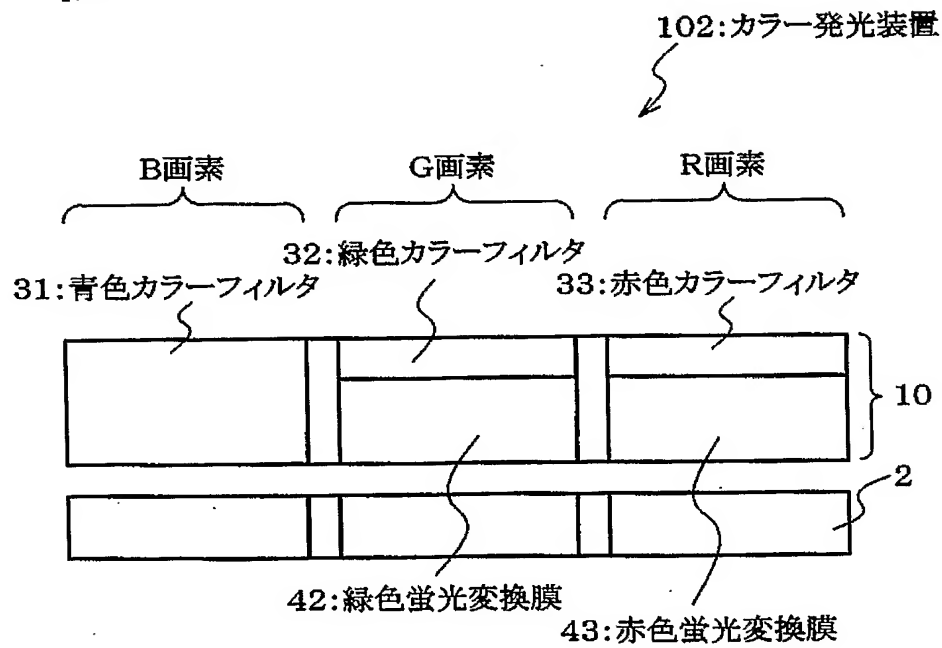
【図 9】



【図10】



【図11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体ナノクリスタルの有する蛍光変換能力を効率よく発揮させることで、蛍光変換効率が高く、蛍光変換媒体の経時劣化が少ない蛍光変換媒体及びそれを用いたカラー発光装置を提供する。

【解決手段】 半導体ナノクリスタルからなり、可視光を吸収して異なる波長の蛍光を発する蛍光微粒子 12 と、前記蛍光微粒子を分散保持する透明媒体 11 と、を含む蛍光変換媒体 1 であって、前記蛍光微粒子 12 の平均粒径を r (単位: nm)、前記蛍光変換媒体 1 の膜厚を d (単位: μm)、前記蛍光変換媒体中に蛍光微粒子 12 が占める体積比率を C (単位: vol%) とするとき、 $0.4 < C \cdot d / r^3 < 5.0$ である蛍光変換媒体。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 1 0 0 5 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社